

IAP6 Rec'd PCT/PTO 17 AUG 2006

## Spaltung oligomerer (Meth)Acrylsäure in flüssiger Phase unter Druck

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in flüssiger Phase, die Verwendung von Wasser gegebenenfalls mit einer protischen Verbindung als Spaltnittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren, eine Vorrichtung zur (Meth)Acrylsäure-Synthese, die Verwendung dieser Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure sowie (Meth)Acrylsäure, die unter Verwendung dieser Vorrichtung hergestellt worden ist.

„(Meth)Acrylsäure“ wird in diesem Text für die Verbindungen mit den Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und „Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindungen ist die Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt. Weiterhin wird in diesem Text der Begriff „Oligomer(e)“ für Verbindungen verwandt, die zwei oder mehr Wiederholungen einer Atomsequenz in einem Molekül aufweisen. Unter diesen Begriff fallen insbesondere Moleküle, die auf mindestens zwei Monomeren, insbesondere (Meth)Acrylsäure, basieren.

Acrylsäure wird üblicherweise durch katalytische Gasphasenoxidation von Propylen mit einem sauerstoffhaltigen Gas erhalten. Dabei wird in einem zweistufigen Prozess das Propylen zunächst auf katalytischem Weg zu Acrolein oxidiert, welches anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe ebenfalls unter Einsatz von Katalysatoren zur Acrylsäure umgesetzt wird. Die so erhaltene Acrylsäure wird durch Absorption mit Wasser in Form einer wässrigen Lösung aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch entfernt. Anschließend erfolgt die Aufreinigung der Acrylsäure durch Destillation der Acrylsäurelösung in einer Rektifikationskolonne, durch Extraktion mit geeigneten Extraktionsmitteln oder durch Kristallisationsverfahren. In vergleichbarer Weise erfolgt die Synthese von Methacrylsäure durch katalytische Oxidation von Isobutylen, tert-Butanol, Methacrolein oder Isobutyraldehyd in der Gasphase.

- (Meth)Acrylsäure neigt jedoch sehr schnell zur Oligomerenbildung oder gar Polymerisation, so dass sich vor allem bei der Oxidation der vorstehend genannten Ausgangsverbindungen, aber auch bei der destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäurelösung, häufig (Meth)Acrylsäure-Oligomere, wie etwa (Meth)Acrylsäure-Dimere oder (Meth)Acrylsäure-Trimere, als störende Nebenprodukte bilden. Durch die Bildung dieser Verbindungen wird die Ausbeute an monomerer (Meth)Acrylsäure bei der (Meth)Acrylsäureherstellung merklich gemindert. Neben der (Meth)Acrylsäure-Synthese kommt es auch bei der Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit geeigneten Alkoholen unter Erhitzen in Gegenwart von Katalysatoren zur Bildung von (Meth)acrylsäure-Oligomeren, die in diesem Fall in Form von Estern vorliegen.
- 15 Das Vorliegen von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren wirkt sich insbesondere bei der Herstellung von absorbierenden Polymeren und die dadurch erhältlichen absorbierenden Polymere nachteilig aus. So steigt mit zunehmenden Gehalt an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren die Menge an nach der Herstellung des absorbierenden Polymers in diesem vorhandenen Restmonomeren. Dieses ist insbesondere bei der Verwendung der absorbierenden Polymere im Babyhygieneartikelbereich nachteilhaft, da bei Windeln besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der in den Windeln eingesetzten Polymere gestellt werden.
- 25 Das Verwerfen der (Meth)Acrylsäure-Oligomere ist jedoch unwirtschaftlich. Insbesondere ist damit ein großer Verlust an (Meth)Acrylsäure verbunden. Daher werden im Stand der Technik zahlreiche Verfahren beschrieben, die eine Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in (Meth)Acrylsäuremonomere und somit die Rückgewinnung der (Meth)Acrylsäure ermöglichen sollen. Zur Anwendung kommen dabei kontinuierliche und nichtkontinuierliche Verfahren, bei denen die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in der Gasphase oder aber in flüssiger Phase in
- 30

Gegenwart oder in Abwesenheit von Katalysatoren in der Regel bei erhöhten Temperaturen und unter Druck gespalten werden.

5 So beschreibt US 4,317,926 die nichtkatalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in flüssiger Phase bei einem Druck von 20 bis 500 mmHg und bei einer Temperatur in einem Bereich von 120 bis 220°C. Dabei sind Verweilzeiten der Dimeren in dem Spaltreaktor in einem Bereich von 3 bis 8 Stunden erforderlich. Anorganische Kupferverbindungen begünstigen die Spaltung bei dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren.

10

US 5,734,075 beschreibt die nichtkatalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in der Gasphase bei einer Temperatur in einem Bereich von 140 bis 260°C. Die Monomerrückgewinnungsrate verbessert sich bei dem in dieser Schrift beschriebenen Verfahren, wenn Mischungen aus Rückständen der  
15 Acrylsäuresynthese und der Acrylsäureestersynthese eingesetzt werden. Die Verweilzeit der Dimeren im Spaltreaktor liegt zwischen 0,5 und 3 Stunden, wobei bis zu 80 Gew.-% der Dimeren gespalten werden. Dieses Dokument offenbart nicht, dass die Spaltung bei Überdruck durchgeführt wird.

20 US 3,086,046 beschreibt die nichtkatalytische, kontinuierliche Spaltung von Acrylsäure bei einem Druck von 5 bis 150 mmHg und bei einer Temperatur in einem Bereich von 350 bis 650°C. Die Verweilzeit der Dimeren im Spaltrohr liegt in einem Bereich zwischen 0,5 und 2 s. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist allerdings nur für Acrylsäure-Rückstände geeignet, die eine niedrige  
25 Molekularmasse aufweisen (höchstens Acrylsäure-Dimere).

US 3,868,410 beschreibt die Spaltung von Oligomeren, die bei der Veresterung von Acrylsäuremonomeren mit einem Alkohol gebildet werden. Die Spaltung erfolgt dabei durch Umsetzung des bei der Veresterungsreaktion gebildeten  
30 Sumpfproduktes mit geeigneten sauren Katalysatoren. Der Einsatz von Wasser bei der Spaltreaktion wird nicht offenbart.

EP-A-0 751 759 beschreibt die katalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in der Gasphase mittels eines Kreislaufreaktors mit einem Festbett bei einem Druck in einem Bereich von 100 bis 250 mbar und bei einer Temperatur in einem Bereich von 200 bis 400°C. Als Katalysatoren werden Oxide der Alkali- oder  
5 Erdalkalimetalle, wie etwa MgO, eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren verbessertes Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bereitzustellen.

10

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem auch ohne Zusatz von metallischen Katalysatoren eine effektive Oligomerenspaltung ermöglicht werden kann.

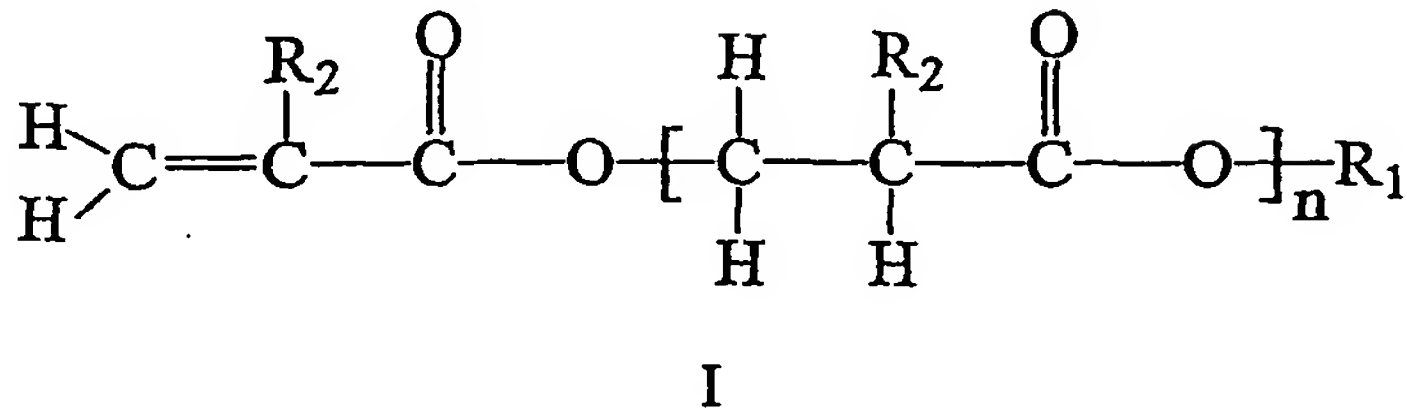
15 Eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem gezielt (Meth)Acrylsäureester oder (Meth)Acrylsäureamide aus (Meth)Acrylsäure-Oligomeren erhalten werden können.

20 Es bestand eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe darin, ein Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bereitzustellen, welches nicht nur die Spaltung der Oligomere in (Meth)Acrylsäure ermöglicht, sondern welches auch eine Spaltung der Oligomere unter Bildung monomerer (Meth)Acrylsäureester ermöglicht.

25

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren, eine Vorrichtung, eine (Meth)Acrylsäure, durch Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere oder Hygieneartikel und den nachfolgenden Ausführungen. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen  
30 sind Gegenstand der jeweils abhängigen Ansprüche und der nachfolgenden Ausführungen, die jeweils einzeln angewandt oder beliebig miteinander kombiniert werden können.

Diese Aufgaben werden insbesondere gelöst durch ein Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I



5

worin

10  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe, vorzugsweise eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe ist,

$\text{R}_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und

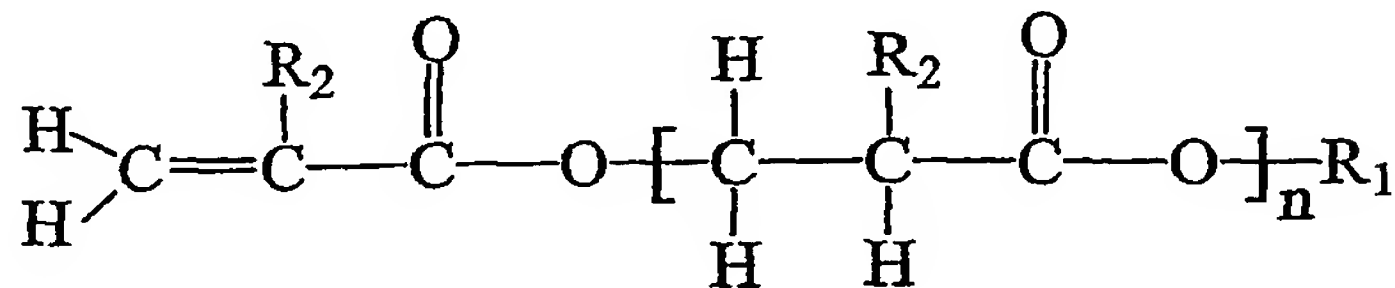
15  $n$  eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 20, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 15 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 ist,

20 wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, auf eine Temperatur von mindestens  $50^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt auf eine Temperatur von mindestens  $150^\circ\text{C}$  und darüber hinaus bevorzugt auf eine Temperatur von

25 mindestens  $250^\circ\text{C}$ , wobei eine Temperatur von  $500^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt von  $400^\circ\text{C}$  und darüber hinaus bevorzugt von  $300^\circ\text{C}$  nicht überschritten wird, erhitzt werden.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

erfolgt die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in Gegenwart eines Spaltmittels. Die vorliegende Erfindung betrifft demnach auch ein Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I



5

I

worin

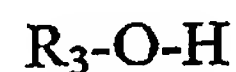
10  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe, vorzugsweise eine  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe ist,

$R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und

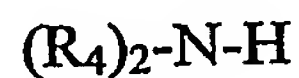
15  $n$  eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 20, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 15 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 ist,

mit einem Spaltmittel der Struktur II

20



oder der Struktur III



25 worin

$R_3$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe, oder aber eine  $-C_xH_{2x}-OH$ -Gruppe ist, wobei  $x$  eine ganze

Zahl in einem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 8 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 4 ist, und

5  $R_4$  ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide Reste  $R_4$  Wasserstoffatome sind,

10 wobei das (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltnittel bei einer Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, und bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt  
15 von mindestens 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, in vorzugsweise flüssiger Phase in Kontakt gebracht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird  
20 als Spaltnittel eine Verbindung der Struktur II eingesetzt, wobei es in diesem Zusammenhang ganz besonders bevorzugt ist, dass es sich bei dem Spaltnittel der Struktur II um eine Mischung aus mindestens zwei strukturell verschiedenen Verbindungen der Struktur II, wobei diese Mischung zu mindestens 10, vorzugsweise mindestens 50 und besonders bevorzugt mindestens 80 und darüber  
25 hinaus bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Spaltnittel, auf Wasser basiert ( $R_3=H$ ). In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Spaltnittel reines Wasser eingesetzt. Besonders bevorzugte Spaltnittel der Struktur II sind, neben Wasser ( $R_3=H$ ), die Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, tert.-Butanol, n-Butanol,  
30 iso-Butanol sowie sek.-Butanol und die Diole Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol. Weiterhin bevorzugte Spaltnittel der Struktur II sind Mischungen

aus mindestens zwei der vorstehend genannten Spaltnittel, insbesondere Mischungen aus Wasser und Ethanol oder Mischungen aus Wasser und Butanol.

Neben reinem Wasser oder Mischungen aus mindestens zwei strukturell  
5 verschiedenen Verbindungen der Struktur II können auch Mischungen aus dem zuvor definierten Spaltnittel der Struktur II mit anderen protischen Verbindungen, insbesondere mit Spaltnitteln der Struktur III oder auch mit Polyolen eingesetzt werden.

10 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass die Druck- und Temperaturbedingungen während der Spaltungsreaktion so gewählt sind, dass alle an der Spaltreaktion beteiligten Reaktanten mindestens teilweise flüssig vorliegen.

15 Überraschenderweise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, ist es mittels des vorstehend beschriebenen Verfahrens möglich, (Meth)Acrylsäure-Oligomere bzw. deren Ester, gegebenenfalls mittels Wasser oder anderer Spaltnittel der Struktur II oder der Struktur III unter erhöhten Temperaturen und unter erhöhtem Druck unter Bildung von (Meth)Acrylsäure (bei Wasser als Spaltnittel), von  
20 (Meth)Acrylsäureestern (bei Alkoholen als Spaltnittel) oder (Meth)Acrylsäureamiden (bei primären oder sekundären Aminen als Spaltnittel) zu spalten.

Vorzugsweise wird als (Meth)Acrylsäure-Oligomer ein (Meth)Acrylsäure-Dimer  
25 ( $n = 1$ ,  $R_2 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ ), ein (Meth)Acrylsäure-Trimer ( $n = 2$ ,  $R_2 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ ) oder eine Mischung dieser beiden Verbindungen eingesetzt, wobei der Rest  $R_1$  vorzugsweise ausgewählt ist aus Wasserstoff oder den Alkylgruppen Methyl, Ethyl,  $n$ -Propyl, Isopropyl,  $n$ -Butyl, sek.-Butyl, ter.-Butyl oder Isobutyl. Besonders bevorzugt wird als (Meth)Acrylsäure-Oligomer ein (Meth)Acrylsäure-  
30 Dimer ( $n = 1$ ,  $R_2 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ ), ein (Meth)Acrylsäure-Trimer ( $n = 2$ ,  $R_2 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ ), oder deren Mischung eingesetzt, wobei der Rest  $R_1$  ein Wasserstoffatom ist.

Weiterhin ist es in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Spaltung in Gegenwart eines Spaltmittels erfolgt, bevorzugt, dass das in Kontakt bringen des Spaltmittels mit dem (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in Gegenwart einer von Wasser verschiedenen protischen Verbindung der Struktur II oder der Struktur III, vorzugsweise der Struktur II, erfolgt. Diese protische Verbindung kann gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens anstelle von Wasser und gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich zu dem Wasser eingesetzt werden, wobei letztere Ausführungsform bevorzugt ist.

10

Durch den Zusatz der Verbindung der Struktur II oder der Struktur III können durch die Spaltung der (Meth)acrylsäure-Oligomere der Struktur I neben der (Meth)acrylsäure ( $R_4 = H$ ), die im Falle eines Einsatzes von Wasser als Spaltmittel entsteht, auch gezielt die entsprechenden monomeren (Meth)acrylsäureester ( $R_5 =$  organischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen) bzw. (Meth)Acrylsäureamide ( $R_5 =$  organischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatome) erhalten werden. Werden als (Meth)Acrylsäure-Oligomere veresterte Oligomere eingesetzt ( $R_1 =$  Alkylgruppe oder Alkholgruppe), so kann durch die Verwendung der Verbindungen der Struktur II gezielt eine Transesterifizierung der entsprechenden endständigen Monomere der (Meth)Acrylsäure-Oligomere unter Bildung der gewünschten monomeren (Meth)Acrylsäureester durchgeführt werden.

Sofern ein Spaltmittel zugesetzt wird, ist es bevorzugt, dass das Spaltmittel und das (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Gewichtsverhältnis Spaltmittel : (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Bereich von 0,01 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 : 1 bis 8 : 1 und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 0,5 : 1 bis 6 : 1 eingesetzt werden.

In anderen besonderen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Spaltung nach Zusatz eines Spaltmittels erfolgt, wird das Spaltmittel in einer molaren Menge eingesetzt, die höchstens 90%, vorzugsweise höchstens 80%

und darüber hinaus bevorzugt höchstens 50% der molaren Menge an (Meth)Acrylsäure beträgt, die in oligomerer Form in den (Meth)Acrylsäure-Oligomeren gebunden ist (zwei (Meth)Acrylsäure-Moleküle in einem Dimer, drei (Meth)Acrylsäure-Moleküle in einem Trimer usw.).

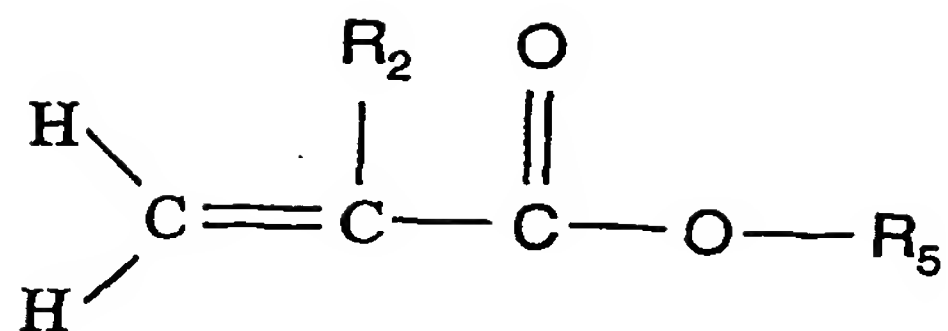
5

In weiteren besonderen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Spaltnittel in einer molaren Menge eingesetzt, die mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 80% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 90% der molaren Menge der (Meth)Acrylsäure beträgt, die in oligomerer Form in den

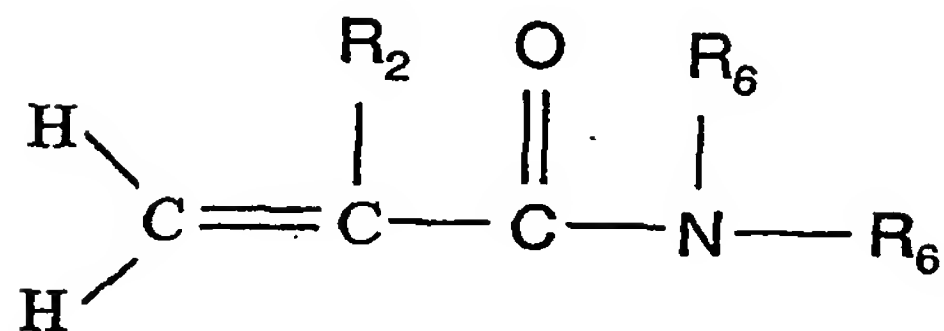
10 (Meth)Acrylsäure-Oligomeren gebunden ist.

Im übrigen wird der Fachmann, sofern der Zusatz eines Spaltnittels zur Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere erforderlich ist, die zur Spaltung benötigte Menge des Spaltnittels durch geeignete Vorversuche in einfacher Weise  
15 ermitteln. Wird beispielsweise reines Wasser als Spaltnittel eingesetzt, um die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in (Meth)Acrylsäure-Monomere zu überführen, so wird der Fachmann solange Wasser zusetzen, bis bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen eine möglichst vollständige Spaltung erfolgt ist bzw. bis auch bei einem weiteren Zusatz von Wasser keine Bildung monomerer  
20 (Meth)Acrylsäure mehr zu beobachten ist. Werden als Spaltnittel Alkohole der Struktur II eingesetzt, um die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in die entsprechenden (Meth)Acrylsäureester zu überführen, so wird der Fachmann solange diese Alkohole zusetzen, bis ebenfalls eine möglichst vollständige Spaltung der Oligomere erfolgt ist bzw. bis auch bei weiterer Zugabe von Alkohol keine  
25 Bildung monomerer (Meth)Acrylsäure bzw. monomerer (Meth)Acrylsäureester mehr erfolgt.

Durch die Spaltung des (Meth)acrylsäure-Oligomers mittels Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III werden vorzugsweise monomere Verbindungen  
30 der Struktur IV



bzw. der Struktur V



5 abgespalten,

wobei

10  $\text{R}_6$  ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide  $\text{R}_6$ -Gruppen Wasserstoffatome sind,

15  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe, oder aber eine  $-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{OH}$ -Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 8 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 4 ist;

20  $\text{R}_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt, die während des kontinuierlichen Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese  
25 umfassend die Verfahrensschritte

- i) katalytische Oxidation von C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- ii) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser, und
- 5 iii) Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation

als Sumpfprodukt der destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäurelösung in Verfahrensschritt iii) erhalten wird.

- 10 Weiterhin kann in dem vorstehenden Verfahren zur (Meth)Acrylsäure-Synthese anstelle von Verfahrensschritt iii) ein Kristallisationsschritt iv) vorgesehen sein. In diesem Kristallisationsschritt iv) kann gemäß einer Ausführungsform die wässrige (Meth)Acrylsäurelösung von Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomeren befreit werden. In diesem Kristallisationsschritt iv) kann gemäß einer
- 15 anderen Ausführungsform die durch die Destillation gereinigte (Meth)Acrylsäure weiter aufgereinigt werden, indem Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomere abgetrennt werden. Beiden Ausführungsformen ist gemein, dass die Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomere sich in den Mutterlaugen und Abströmen dieser Kristallisationsschritte anreichern und dem erfindungsgemäßen
- 20 Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren zugeführt werden können.

- Ferner kann dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren auch die Zusammensetzung zugeführt werden, die
- 25 an den verschiedensten Stellen der (Meth)Acrylsäure-Synthese bei Aufreinigungs- und Abtrennschritten als Abfall in den Sümpfen anfällt.

Diese Zusammensetzung bzw. dieses Sumpfprodukt weist vorzugsweise auf:

- (α1) 0,1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und darüber
- 30 hinaus bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% monomerer (Meth)Acrylsäure, als α1-Verbindung,

- ( $\alpha$ 2) 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% (Meth)Acrylsäure-Dimeren, als  $\alpha$ 2-Verbindung,
- 5 ( $\alpha$ 3) 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% (Meth)Acrylsäure-Trimeren, als  $\alpha$ 3-Verbindung,
- ( $\alpha$ 4) 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% Wasser, als  $\alpha$ 4-Verbindung,
- 10 ( $\alpha$ 5) 1 bis 92 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 75 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 40 bis 57 Gew.-% Oligomeren, die größer als (Meth)Acrylsäure-Trimere sind, als  $\alpha$ 5-Verbindung, sowie zu
- ( $\alpha$ 6) 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% weiteren, von den  $\alpha$ 1-,  $\alpha$ 2-,  $\alpha$ 3-,  $\alpha$ 4- und  $\alpha$ 5-Verbindungen verschiedenen Verbindungen, als Nebenprodukten, wobei die Summe der Komponenten ( $\alpha$ 1) bis ( $\alpha$ 6) 100 Gew.-% beträgt.

15

Bei den Nebenprodukten ( $\alpha$ 6) handelt es sich vorzugsweise um diejenigen Nebenprodukte, die bei der in der Gasphase katalysierten Oxidation von Propylen mit Sauerstoff neben dem Hauptprodukt Acrylsäure bzw. bei der Oxidation von C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol

20 oder Methacrolein, neben der Methacrylsäure gebildet werden. Zu diesen Nebenprodukten gehören im Falle der Herstellung von Acrylsäure aus Propylen niedrigsiedende, organische Verbindungen, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Acrylsäure liegt, wie etwa Acrolein, Essigsäure oder Formaldehyd sowie hochsiedende, organische Verbindungen, deren Siedepunkte

25 oberhalb des Siedepunktes von Acrylsäure liegt, wie etwa Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Furfurylaldehyd oder Benzaldehyd. Im Falle der Herstellung von Methacrylsäure gehören zu den Nebenprodukten Essigsäure, Propionsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid.

30 Wenn die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung eingesetzt werden, so ist sowohl eine kontinuierliche als auch eine nichtkontinuierliche Verfahrensweise möglich, wobei die kontinuierliche

Verfahrensweise bevorzugt ist. Dabei wird das bei der destillativen Aufarbeitung der wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung anfallende Sumpfprodukt kontinuierlich entnommen und, sofern die Spaltung den Zusatz eines Spaltmittels erfordert, vorzugsweise mittels einer Pumpe in eine Mischvorrichtung überführt. Eine  
5 kontinuierliche Entnahme der Sumpfflüssigkeit im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass die Entnahme sowohl portionsweise in konstanten oder nichtkonstanten Zeitintervallen als auch kontinuierlich mit gleichbleibender Geschwindigkeit erfolgen kann.

10 In die Mischvorrichtung wird auch, vorzugsweise mittels einer Pumpe, das Spaltmittel eingebracht. Dabei können im Falle eines Einsatzes einer Spaltmittelmischung, umfassend mindestens zwei strukturell verschiedene Spaltmittel, die einzelnen Spaltmittel getrennt voneinander mit der Zusammensetzung beinhaltend das (Meth)Acrylsäure-Oligomer vermischt werden  
15 oder aber zusammen als Mischung in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Nachdem die Komponenten in der Mischvorrichtung vermischt worden sind, werden sie auf eine Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei  
20 einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, erhitzt. Das Erhitzen erfolgt dabei bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens  
25 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird. Vorzugsweise werden die vermischten Komponenten mittels eines Wärmeaustauschers erhitzt. Denkbar ist auch, die einzelnen Komponenten zunächst unter den vorstehend genannten Drücken zu erhitzen und anschließend miteinander zu vermischen.

30 Schließlich werden die vermischten und erhitzten Komponenten in einer Spaltvorrichtung gespalten. Diese Spaltvorrichtung kann dabei von der

Mischvorrichtung räumlich getrennt sein. Denkbar ist jedoch auch, dass das Vermischen der Komponenten und die anschließende Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in der gleichen Vorrichtungseinheit erfolgt.

5    Sofern kein Spaltnittel zugesetzt wird, werden die (Meth)Acrylsäure-Oligomere ohne vorheriges Vermischen mit einem Spaltnittel unter den vorstehend genannten Druckbedingungen auf die vorstehend genannten Temperaturen in der Spaltvorrichtung erhitzt und somit gespalten.

10   Bevorzugt ist, dass die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere bei den vorstehend genannten Temperatur- und Druckbedingungen erfolgt. Dadurch können wirtschaftliche Ausbeuten erhalten werden.

Die Verweilzeit der (Meth)Acrylsäure-Oligomere im Spaltreaktor liegt  
15   vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 Sekunden bis 20 Minuten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 Sekunde bis 15 Minuten und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 Minuten. Dabei liegen vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 70 Gew.-% sowie weiterhin bevorzugt mindestens  
20   90 Gew.-% der eingesetzten (Meth)Acrylsäure-Oligomere nach dem Verlassen des Spaltreaktors als Verbindungen der Struktur IV oder V vor.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass die bei der destillativen Aufarbeitung erhaltene Roh-(Meth)Acrylsäure, die durch Absorption der  
25   Acrylsäure aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch mittels Wasser erhalten wird, durch Kristallisationsverfahren weiter aufgereinigt werden kann. Die nach Kristallisation der (Meth)Acrylsäure erhaltene Mutterlauge enthält noch beachtliche Anteile an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren, die ebenfalls mittels des vorstehend beschriebenen Verfahrens gespalten werden können.

30

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher das (Meth)Acrylsäure-Oligomer in Form einer

Zusammensetzung eingesetzt, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese umfassend die Verfahrensschritte

- I) katalytische Oxidation von C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- 5 II) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser zu einem Absorptionsprodukt,
- III) gegebenenfalls Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation, und
- 10 IV) Reinigung des Absorptionsprodukts oder der durch Destillation erhaltenen, konzentrierten (Meth)Acrylsäurelösung oder beides durch Kristallisation, als Mutterlauge bei der Reinigung durch Kristallisation in Verfahrensschritt IV) erhalten wird. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst diese auch den Schritt III) als zwingend.

- 15 Diese Mutterlauge weist vorzugsweise höchstens 65 Gew.-% (Meth)Acrylsäure auf. Der Anteil an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in der Mutterlauge liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der
- 20 Zusammensetzung.

Auch in diesem Fall ist sowohl eine kontinuierliche als auch eine diskontinuierliche Verfahrensweise möglich, wobei auch hier die kontinuierliche Verfahrensweise bevorzugt ist. Dabei wird die bei der Kristallisation der

25 (Meth)Acrylsäurelösung anfallende Mutterlauge kontinuierlich entnommen und, sofern ein Spaltnittel zugesetzt wird, vorzugsweise mittels einer Pumpe in eine Mischvorrichtung überführt. Die Entnahme der Mutterlauge kann dabei im Falle der kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl portionsweise in konstanten oder nichtkonstanten Zeitintervallen als auch

30 kontinuierlich mit gleichbleibender Geschwindigkeit entnommen werden. Die weiteren Schritte dieses Verfahrens sowie die bevorzugten Ausgestaltungen entsprechen denjenigen Verfahrensschritten bzw. Ausgestaltungen, die bereits im

Zusammenhang mit der Verwendung des Sumpfproduktes der destillativen Aufbereitung der wässrigen Acrylsäurelösung als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren beschrieben wurden.

5

Es ist weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Gegenwart eines Katalysators erfolgt. Bevorzugte Katalysatoren sind Metallkatalysatoren, wie etwa Katalysatoren basierend auf Antimon, Kobalt oder Mangan, Säuresalzen, anorganischen Säurekatalysatoren, wie etwa Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, organische Säurekatalysatoren wie etwa p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder beiden, Hydroxide, wie etwa Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Antimonhydroxide, Cobalthydroxide, Manganhydroxide oder Bleihydroxide, Metallsalze, wie etwa Zinkchloride, oder Mischungen aus mindestens zwei davon. Dabei kann der Katalysator in reiner Form oder aber immobilisiert auf einem Substrat, beispielsweise in Kombination mit Zeolithen, die vorzugsweise wasserbeständig sind, oder Ionenaustauschharzen, eingesetzt werden. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass der Katalysator in einer Menge in einem Bereich von 1 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 10 bis 2000 ppm und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 100 bis 1000 ppm, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure-Oligomere, eingesetzt wird.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III, vorzugsweise der Struktur II, wobei  $R_3$  und  $R_4$  wie vorstehend definiert sind, als Spaltnittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I bei einer Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, und bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens

100 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, in flüssiger Phase. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Wasser, Alkoholen wie Ethanol oder Butanol, oder Mischungen aus Wasser und Ethanol  
5 oder Wasser und Butanol als Spaltnittel zur Spaltung von Verbindungen der Struktur I unter den vorstehend genannten Druck- und Temperaturbedingungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, einen Quenchabsorber oder Kondensiervorrichtung, eine Destillationsvorrichtung und/oder eine Kristallisations-  
10 vorrichtung sowie eine (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung ein Spaltnittelreservoir, eine erste und eine zweite Fördereinheit, eine Mischvorrichtung, eine Heizvorrichtung, einen Spaltreaktor, der vorzugsweise aus hochlegierten Stählen, insbesondere auf  
15 Nickel basierenden Stählen angefertigt ist, und mindestens eine erste bis fünfte Führung aufweist, wobei

- (β1) die erste Fördereinheit einen Zulauf aufweist, der eine vorstehend definierte Zusammensetzung beinhaltend ein (Meth)Acrylsäure-Oligomer führt;
- 20 (β2) das Spaltnittelreservoir mit der zweiten Fördereinheit über eine erste Führung verbunden ist;
- (β3) die erste und die zweite Fördereinheit mit der Mischvorrichtung über eine zweite und dritte Führung verbunden sind;
- (β4) die Mischvorrichtung mit der Heizvorrichtung über eine vierte Führung  
25 verbunden ist;
- (β5) die Heizvorrichtung mit dem Spaltreaktor über eine fünfte Führung verbunden ist.

Unter „fluidleitend“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass Gase oder  
30 Flüssigkeiten oder deren Mischungen durch entsprechende Leitungen geführt werden. Hierzu lassen sich insbesondere Rohrleitungen, Pumpen und dergleichen einsetzen.

Als Spaltreaktor können alle dem Fachmann bekannten Reaktortypen zum Einsatz kommen, die sich bei den eingangs genannten Druck- und Temperaturbedingungen betreiben lassen. Bevorzugte Heizvorrichtungen sind  
5 Röhrenreaktoren, Rohrbündelreaktoren und Taylorreaktoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Oligomerenspaltvorrichtung bilden mindestens zwei ausgewählt aus der Mischvorrichtung, Heizvorrichtung und dem Spaltreaktor eine räumliche Einheit.  
10 Weiterhin ist es bevorzugt, dass Mischvorrichtung, Heizvorrichtung und der Spaltreaktor eine räumliche Einheit bilden. In diesem Zusammenhang bedeutet eine räumliche Einheit, dass beispielsweise Misch- und Heizvorrichtung in einem Abschnitt gemeinsam vorliegen und der Misch- und Heizschritt an gleicher Stelle erfolgt. Besonders bevorzugt ist, dass die Heizvorrichtung und der Spaltreaktor in  
15 einem Abschnitt gemeinsam vorliegen.

Weiterhin ist es in der erfindungsgemäßen Oligomerenspaltvorrichtung bevorzugt, dass (ß6) an den Spaltreaktor eine Kondensiervorrichtung über eine sechste Führung angeschlossen ist. Bei dieser Kondensiervorrichtung ist es bevorzugt,  
20 dass die (Meth)Acrylsäure von den schwerer siedenden Verunreinigungen abgetrennt wird. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Kondensiervorrichtung mit einem geringeren Druck als der Spaltreaktor betrieben wird. Vorzugsweise wird das in dem Spaltreaktor entstehende Rohprodukt in der Kondensiervorrichtung expandiert. Dieses erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Schutzgases wie  
25 Stickstoff oder Argon. Denkbar ist aber auch, dass in dem Spaltreaktor entstehende Rohrprodukt vor dem Erreichen der Kondensiervorrichtung in einer von der Kondensiervorrichtung getrennten Expandiervorrichtung zu expandieren und die nach der Expansion erhaltene flüssige Phase von der in der Expandiervorrichtung vorliegenden, gasförmigen Phase zu trennen, wobei die Trennung der flüssigen  
30 Phase von der gasförmigen Phase durch dem Fachmann bekannte Trennvorrichtungen, wie etwa einem Zyklon, erfolgen kann. Die flüssige, noch große Mengen an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren enthaltende Phase kann nach

- erneuter Kompression wieder der Spaltvorrichtung zugeführt werden. Die gasförmige Phase, die neben monomerer (Meth)Acrylsäure noch geringe Mengen an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren enthalten kann, kann dann der Kondensiervorrichtung oder einer anderen Aufreinigungsvorrichtung, beispielsweise einer Destillationskolonne, zur weiteren Aufreinigung zugeführt werden. Ferner kann es bevorzugt sein, dass die in der Kondensiervorrichtung abgetrennten schwerer siedenden Verunreinigungen wieder der ersten Fördereinheit zugeführt werden können. Dieses erfolgt vorzugsweise bei nicht vollständiger Spaltung der Oligomeren. Andererseits ist bei nicht monomerhaltigen Hochsiedern keine Rückführung bevorzugt. Außerdem kann es bevorzugt sein, dass die über die Kondensiervorrichtung abgetrennte (Meth)Acrylsäure, sofern diese von Wasser begleitet ist, einer Kristallisation zur weiteren Aufreinigung zugeführt wird.
- 15 Eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure weist in dem Bereich, der eine (Meth)Acrylsäuresynthese-Einheit und einen Quenchabsorber aufweist, vorzugsweise folgenden Aufbau bei der Synthese von Acrylsäure auf: Propylen und ggf. weitere Inertgase wie Stickstoff oder Verbrennungsgase wie CO<sub>2</sub> oder Stickoxide werden in einem ersten Reaktor zu einer ersten katalytischen Oxidation über eine Eduktzufuhr, die in einen ersten Reaktor mündet, zugeleitet. Der erste Reaktor ist über eine weitere Leitung mit einem zweiten Reaktor verbunden, in den das Produkt der ersten katalytischen Oxidation aus dem ersten Reaktor für eine zweite katalytische Oxidation eingeleitet wird. Das Acrylsäure beinhaltende Produkt der zweiten katalytischen Oxidation wird über eine zwischen dem zweiten Reaktor und dem Quenchabsorber befindlichen Leitung der unteren Hälfte des Quenchabsorbers zugeführt. In dem Quenchabsorber wird das Produkt der zweiten katalytischen Oxidation mit Wasser in Kontakt gebracht, wobei das Wasser oberhalb der Zuführung des Produktes der zweiten katalytischen Oxidation in den Quenchabsorber eingespeist wird. Zum einen wird eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende erste Phase (= wässrige Acrylsäurelösung) unterhalb der Zuführung des Produktes der zweiten katalytischen Oxidation aus dem Quenchabsorber abgeführt. Die erste Phase kann zumindest teilweise wieder

in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Die nicht in den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase wird der Destillationsvorrichtung zugeführt, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Denkbar ist auch, dass die nicht in  
5 den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase der Kristallisationsvorrichtung zugeführt wird, in der ebenfalls eine Reinigung der Acrylsäure erfolgen kann. Weiterhin ist es möglich, dass die nicht in den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase zunächst einer Destillationsvorrichtung zugeführt wird und die durch die Destillationsvorrichtung gereinigte und konzentrierte Acrylsäure anschließend  
10 der Kristallisationsvorrichtung zugeführt wird. Oberhalb der Rückführung der ersten Phase und unterhalb der Einspeisung von Wasser in den Quenchabsorber kann eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende zweite Phase aus dem Quenchabsorber abgeführt werden. Die zweite Phase kann genauso wie die erste Phase der Destillationsvorrichtung oder der Kristallisationsvorrichtung zugeführt  
15 werden. Die aus dem Quenchabsorber abgeleiteten Abgase können einer katalytischen Verbrennung zugeführt werden. Die Verbrennungsgase der katalytischen Verbrennung können als Inertgase in den ersten Reaktor eingespeist werden. Das bei der Aufkonzentrierung von Acrylsäure wiedergewonnene Wasser kann in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur  
20 Herstellung von Acrylsäure sind in DE 197 40 252 A1 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Methacrylsäure weist die (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit und einen Quenchabsorber bei der Synthese  
25 von Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff auf. Besonders bevorzugt ist Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, ter.-Butanol, iso-Butyraldehyd, Methacrolein oder Methyl-tert.-butylether erhältlich. Weitere Einzelheiten sind in EP 0 092 097 B1, EP 0 058 927 und EP 0  
30 608 838 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung bezug genommen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung entspricht die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, derjenigen Zusammensetzung, die als Sumpfprodukt der Destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäure-Lösung erhalten wird.

5

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung entspricht die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, derjenigen Zusammensetzung, die als Mutterlauge bei der Reinigung des Destillates durch Kristallisation erhalten wird.

10

Die Erfindung betrifft weiterhin Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von (Meth)Acrylsäure, erhältlich durch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung, zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, Leder- und Papierhilfsmitteln, Detergentien sowie superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.

20 Die Erfindung wird nachfolgend anhand nicht limitierender Zeichnungen näher erläutert.

Kurzbezeichnung der Figuren:

25 Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Oligomeren-Spaltvorrichtung.

Fig. 2 zeigt den schematischen Aufbau einer in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzten Oligomeren-Spaltvorrichtung.

30

Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung einer besonderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Oligomeren-Spaltvorrichtung

Die gemäß Figur 1 in einem Edukttank 1 enthaltene (Meth)Acrylsäure-Oligomere beinhalten eine Zusammensetzung, die über eine Eduktleitung 2, geregelt durch ein Eduktventil 3 einer Eduktdruckpumpe 4 als erste Fördereinheit zugeführt wird. Durch die Eduktdruckpumpe 4 wird die (Meth)Acrylsäure-Oligomere beinhalten-  
5 die Zusammensetzung verdichtet und einer Mischvorrichtung 5 zugeführt. Sofern kein zusätzliches Spaltnittel eingesetzt wird, kann auf die Mischvorrichtung verzichtet werden. Das sich in einem Spaltnittelreservoir 6 befindliche Spaltnittel wird über eine Spaltnittelleitung 7 durch ein Spaltnittelventil 8  
10 geregelt einer Spaltnitteldruckpumpe 9 zugeführt. Die Spaltnitteldruckpumpe 9 verdichtet das Spaltnittel als zweite Fördereinheit und führt dieses der Mischvorrichtung 5 zu. Das in der Mischvorrichtung 5 aus Edukt und Spaltnittel gewonnene Gemisch wird einer Spaltreaktor aufweisenden Heizvorrichtung 10 zugeführt. Die Heizvorrichtung 10 wird über einen Wärmetauscher 11 geheizt.  
15 Das sich in der Heizvorrichtung 10 befindliche Spaltreaktorprodukt der (Meth)Acrylsäure-Oligomer-Spaltung wird über ein Entlastungsventil 12 entspannt und einem Kondensator 13 zugeführt. Dem Kondensator 13 wird über eine Schutzgaszufuhr 14 Schutzgas zugeführt. Der Kondensator 13 wird über eine Kühlmittelzufuhr 15 und eine Kühlmittelableitung 16 gekühlt, so dass im unteren  
20 Bereich des Kondensators 13 Schwersieder aufkonzentriert werden und in einem Kondensatorkopf 17 (Meth)Acrylsäure gegebenenfalls mit Wasser angereichert wird, die über eine Reinproduktleitung 18 einer Kristallisationsvorrichtung 19 zugeführt wird, in der die (Meth)Acrylsäure von dem anhaftenden Wasser abgetrennt und weiter aufgereinigt wird. Bei der Kristallisationsvorrichtung 19  
25 kann es sich gleichfalls um eine Destillations- oder Kondensationsvorrichtung handeln. Im unteren Bereich des Kondensators 13 werden in einen Schwersiedertank 20 Schwersieder überführt, die einerseits in den Edukttank 1 zurückgeführt werden können oder andererseits einer Schwersiederbeseitigung 22 zugeführt werden können.

30

Fig. 2 stellt den bei den nachfolgenden Beispielen verwendeten Versuchsaufbau dar. Bezüglich der einzelnen Teile der Oligomerenspaltvorrichtung wird auf die Ausführungen zu Fig. 1 Bezug genommen.

5 Fig. 3 stellt eine besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Spaltvorrichtung dar, bei dem das Entspannen des Spaltproduktes nicht, wie in der Figur 1 gezeigt, im Kondensator 13, sondern in einer von dem Kondensator getrennten Expandiervorrichtung 23 (Flash-Vorrichtung) durchgeführt wird. Nach dem Entspannen wird in der Flash-Vorrichtung 23 eine flüssige Phase P1 und eine  
10 gasförmige Phase P2 erhalten (siehe Fig. 3). Die gasförmige Phase P2, die neben monomerer (Meth)Acrylsäure noch geringe Mengen an Oligomeren enthalten kann, kann dann in eine weitere Aufreinigungsverfahren 13, bei der es sich beispielsweise um einen Verdampfer der eine Destillationskolonne handelt, eingebracht werden, wobei vor dem Einbringen gegebenenfalls eine Kondensation  
15 der Komponenten der gasförmigen Phase P2 durchgeführt werden kann. Die flüssige Phase P1, die noch große Mengen an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren enthält, kann der Schwersiederbeseitigung 22 zugeführt werden (25) oder aber zur Spaltung in die Heizvorrichtung 10 zurückgeführt werden. Sofern zur Spaltung ein Spaltnittel eingesetzt wird, kann das Zurückführen der flüssigen Phase P1 in  
20 die Heizvorrichtung über die Mischvorrichtung 5 erfolgen, wie dies in Fig. 3 gezeigt ist. Wenn kein zusätzliches Spaltnittel der zu spaltenden Zusammensetzung zugesetzt wird, so kann die flüssige Phase P1 nach entsprechender Kompression auch direkt der Heizvorrichtung 10 zugeführt werden (nicht gezeigt).

25 Die Erfindung wird nun anhand von nichtlimitierenden Beispielen näher erläutert.

### Beispiele

30 Es wurde eine in Figur 2 dargestellte Vorrichtung verwendet, bei der zwei HPLC-Pumpen als Fördereinheiten und ein statischer Mischer der Firma SULZER mit der Dimensionierung  $80 \times 15,5$  mm vor dem Spaltreaktor eingesetzt wurden. Als

Spaltreaktor wurde ein Rohrwendelreaktor im Marlotherm Bad eingesetzt. Über ein Federventil der Firma Hoke als Entlastungsventil wurde das in dem Spaltreaktor erhaltene unter Druck stehende Produkt entspannt und einer Kondensation in einem Flashdom mit einem Intensivkühler DN50 zugeführt. Das  
5 im Sumpf des Flashdoms aufgefangene Produkt wurde mittels GC und Karl-Fischer Titration auf seine Bestandteile hin untersucht. Aus den so gewonnenen Zusammensetzungen wurde der Spaltungsgrad [in %] bestimmt. Der Spaltungsgrad ist wie folgt definiert:

10 
$$\text{Spaltungsgrad} = 100 \times (\text{Molzahl der gespaltenen Dimere} / \text{Molzahl der in der eingesetzten Zusammensetzung enthaltenen Dimere})$$

Die (Meth)Acrylsäure-Oligomere wurden in Form einer Zusammensetzung eingesetzt, die als Sumpfprodukt bei der destillativen Aufarbeitung einer  
15 wässrigen Acrylsäurelösung erhalten wurde. Die Zusammensetzungen sind in den nachfolgenden Beispielen angegeben.

#### Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Spaltung

20 Beispiele 1 bis 3:

Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 54 Gew.-% Acrylsäure und 31 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlichen Temperaturen in  
25 der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 1

Temp. [°C]	p [bar]	Gewichts- verhältnis H <sub>2</sub> O:Oligomer <sup>0)</sup>	Verweilzeit [min]	Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung				Spaltungs- grad [%]
				H <sub>2</sub> O	AA <sup>1)</sup>	DAA <sup>2)</sup>	Rest	
180	10	4,2 : 1	3	68	21	8	3	25
240	35	4,2 : 1	3	68	25	4	3	67
280	65	4,2 : 1	3	68	25	2	5	82

5

0) Gesamtmenge aller Oligomere in der Zusammensetzung

1) AA = Acrylsäure

2) DAA = dimere Acrylsäure

- 10 Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass der Spaltungsgrad mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Untersuchung des Einflusses der Wassermenge auf die Spaltung

- 15 Beispiele 4 bis 7:

- 20 Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 54 Gew.-% Acrylsäure und 31 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlichen Wassermengen in der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 2

Temp. [°C]	p [bar]	Gewichts- verhältnis H <sub>2</sub> O:Oligomer <sup>0)</sup>	Verweilzeit [min]	Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung				Spaltungs- grad [%]
				H <sub>2</sub> O	AA <sup>1)</sup>	DAA <sup>2)</sup>	Rest	
185	12	0	3	1	52	30	17	-19 <sup>3)</sup>
185	12	4,2 : 1	3	68	21	8	3	25
280	65	0,48:1	3	16	58	15	11	31
280	65	4,2 : 1	3	68	25	2	5	82

- 3) die Angabe -19 zeigt an, dass nach dem Erhitzen in der Spaltvorrichtung unter Druck die Menge an Dimeren in Abwesenheit von Wasser zugenommen hat.

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass der Spaltungsgrad mit zunehmender Wassermenge und zunehmender Temperatur ansteigt.

10

Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit auf die Spaltung

Beispiele 8 und 9:

- 15 Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 2 Gew.-% Wasser, 59 Gew.-% Acrylsäure und 26 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlich langen Verweilzeiten in der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

20

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 3

Temp. [°C]	p [bar]	Gewichts- verhältnis H <sub>2</sub> O:Oligomer <sup>0)</sup>	Verweilzeit [min]	Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung				Spaltungs- grad [%]
				H <sub>2</sub> O	AA <sup>1)</sup>	DAA <sup>2)</sup>	Rest	
280	65	0,48 : 1	3	17	58	15	10	31
280	65	0,45 : 1	11	15	59	15	11	29

Aus der Tabelle 3 geht hervor, dass die Reaktion im wesentlichen spontan erfolgt  
 5 und bereits nach drei Minuten (bei 280°C) abgeschlossen ist.

Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Butanol auf die Spaltung

10 Beispiele 10:

Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung  
 erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 60 Gew.-% Acrylsäure  
 und 22 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde mit Butanol als Spaltungsmittel  
 15 gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 4

Temp. [°C]	p [bar]	Gewichts-verhältnis Butanol:Oligom. <sup>0)</sup>	Verweil -zeit [min]	Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung					Spaltungs- grad [%]
				H <sub>2</sub> O	AA <sup>1)</sup>	BA <sup>4)</sup>	DAA <sup>2)</sup>	Rest	
280	65	3,64 : 1	5,6	6	8	31	0,5	45,5	95

<sup>4)</sup> BA = Butylacrylat

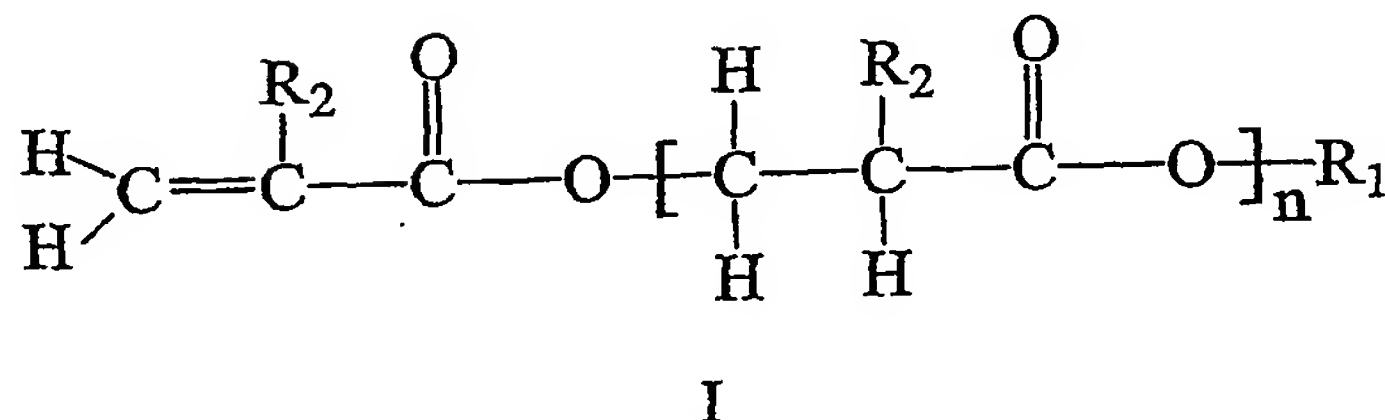
5

Aus der Tabelle 4 geht hervor, dass durch das erfindungsgemäße Spaltverfahren bereits innerhalb von etwa 5 Minuten ein Spaltungsgrad von 95% erreicht werden kann.

## Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I

5

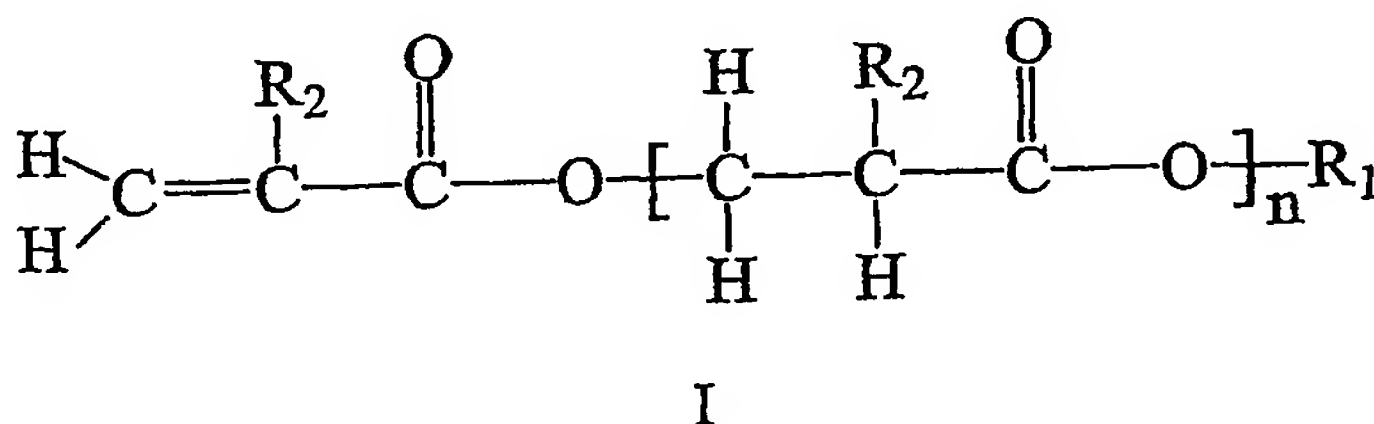


worin

- 10  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe ist,  
 $\text{R}_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und  
 $n$  eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 200 ist,

wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bei einem Druck von mindestens 1  
 15 bar auf eine Temperatur von mindestens  $50^\circ\text{C}$  erhitzt werden.

2. Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I

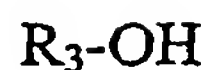


20

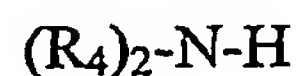
worin

- 25  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe ist,  
 $\text{R}_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und  
 $n$  eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 200 ist,

mit einem Spaltnittel der Struktur II



5 oder der Struktur III



worin

10

$R_3$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppe, oder aber eine  $-C_xH_{2x}-OH$ -Gruppe ist, wobei  $x$  eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12 ist, und

15

$R_4$  ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide  $R_4$ -Gruppen Wasserstoffatome sind,

20

wobei das (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltnittel bei einer Temperatur von mindestens  $50^\circ C$  und bei einem Druck von mindestens 1 bar in Kontakt gebracht wird.

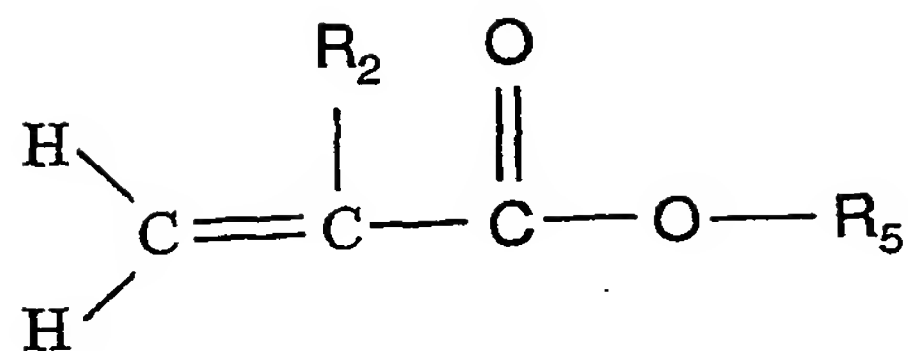
25

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Spaltnittel und das (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Gewichtsverhältnis Spaltnittel : (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Bereich von 0,01 : 1 bis 10 : 1 eingesetzt werden.

30

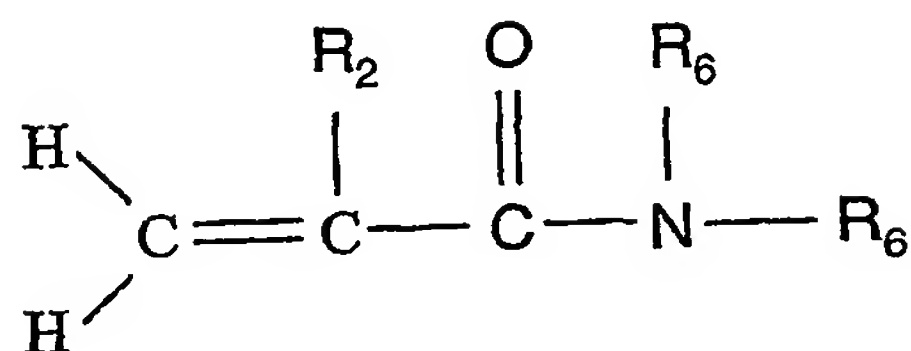
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, wobei das Spaltnittel Wasser, Ethanol, n-Butanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Verbindungen ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei durch die Spaltung eine Verbindung der Struktur IV



oder der Struktur V

5



abgespalten wird,

10

worin

$\text{R}_6$  ein H-Atom oder eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide  $\text{R}_6$ -Gruppen Wasserstoffatome sind,

$\text{R}_5$  ein H-Atom, eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppe oder eine  $-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{OH}$ -Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12 ist, und

15

$\text{R}_2$  ein H-Atom oder eine Methylgruppe ist.

20

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt werden, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese umfassend die Verfahrensschritte

25

- i) katalytische Oxidation von  $\text{C}_3$ - oder  $\text{C}_4$ -Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- ii) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser, und
- iii) Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation

als Sumpfprodukt der destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäurelösung in Verfahrensschritt iii) erhalten wird.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt werden, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese Synthese umfassend die Verfahrensschritte
- 10 I) katalytische Oxidation von C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- II) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser zu einem Absorptionsprodukt,
- III) gegebenenfalls Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation, und
- 15 IV) Reinigung des Absorptionsprodukts oder der durch Destillation erhaltenen, konzentrierten (Meth)Acrylsäurelösung oder beides durch Kristallisation,
- als Mutterlauge bei der Reinigung durch Kristallisation in Verfahrensschritt IV) erhalten wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltnittel bei einer Temperatur von mindestens 250°C und bei einem Druck von mindestens 10 bar in Kontakt gebracht wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Spaltung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt.
- 30 10. Verwendung von Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III, wie im Anspruch 1 definiert, als Spaltnittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I bei einer Temperatur von mindestens 50°C und bei einem Druck von mindestens 1 bar.

11. Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, einen Quenchabsorber, eine Destillationsvorrichtung und/oder eine Kristallisationsvorrichtung sowie eine (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung ein Spaltnittelreservoir, mindestens eine erste und eine zweite Fördereinheit, eine Mischvorrichtung, eine Heizvorrichtung, einen Spaltreaktor und mindestens eine erste bis fünfte Führung aufweist, wobei
- 10 (β1) die erste Fördereinheit einen Zulauf aufweist, der eine Zusammensetzung beinhaltend ein (Meth)Acrylsäure-Oligomer, wie im Anspruch 1 definiert, führt;
- (β2) das Spaltnittelreservoir mit der zweiten Fördereinheit über eine erste Führung verbunden ist;
- 15 (β4) die erste und die zweite Fördereinheit mit der Mischvorrichtung über eine zweite und dritte Führung verbunden sind;
- (β4) die Mischvorrichtung mit der Heizvorrichtung über eine vierte Führung verbunden ist;
- (β5) die Heizvorrichtung mit dem Spaltreaktor über eine fünfte Führung verbunden ist.
- 20
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, der im Anspruch 6 definierten Zusammensetzung entspricht.
- 25
13. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, der im Anspruch 6 oder 7 definierten Zusammensetzung entspricht.
- 30 14. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure.

15. Verwendung von (Meth)Acrylsäure, erhältlich durch die Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, Leder- und Papierhilfsmitteln, Detergentien sowie superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.

## Bezugszeichenliste



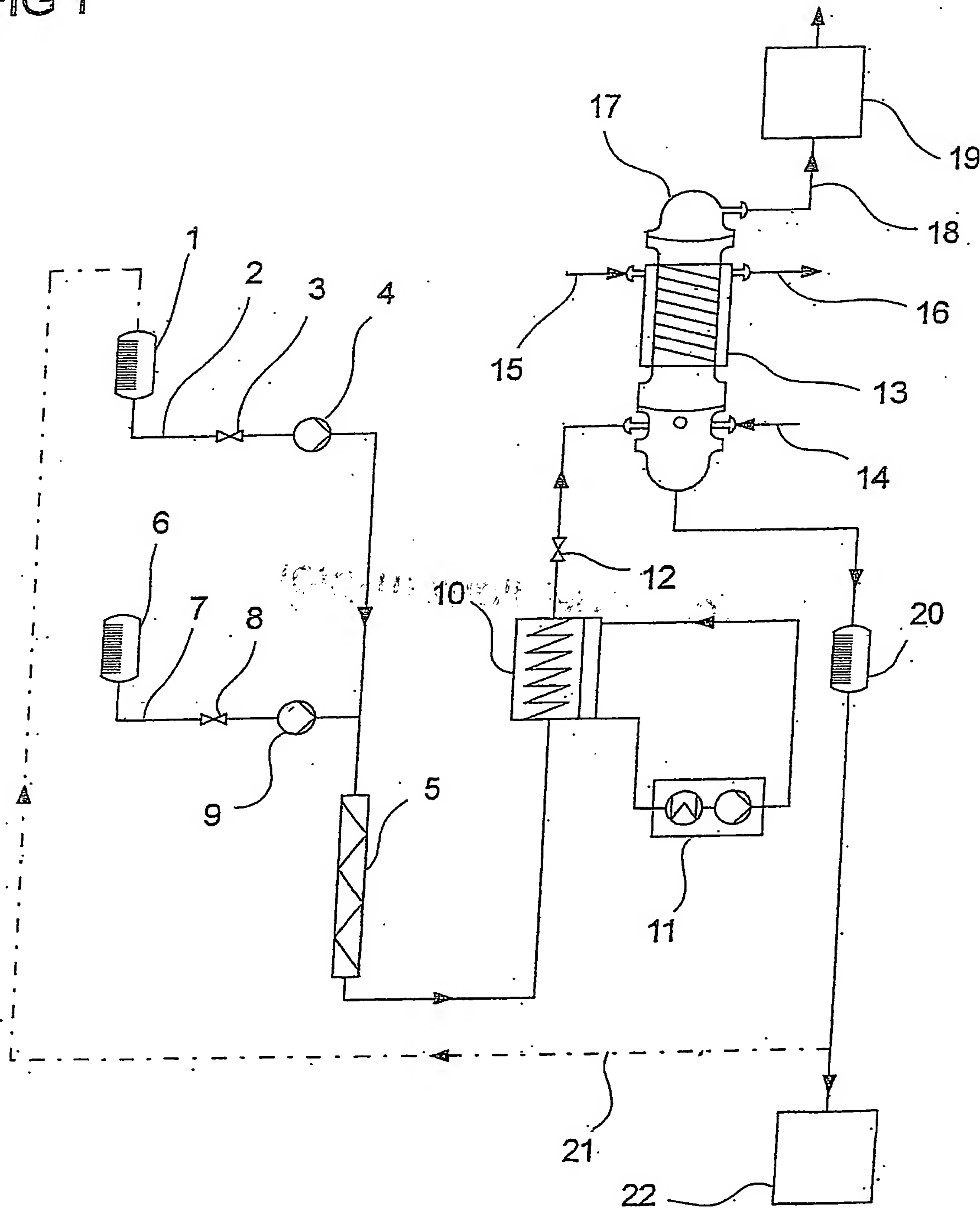
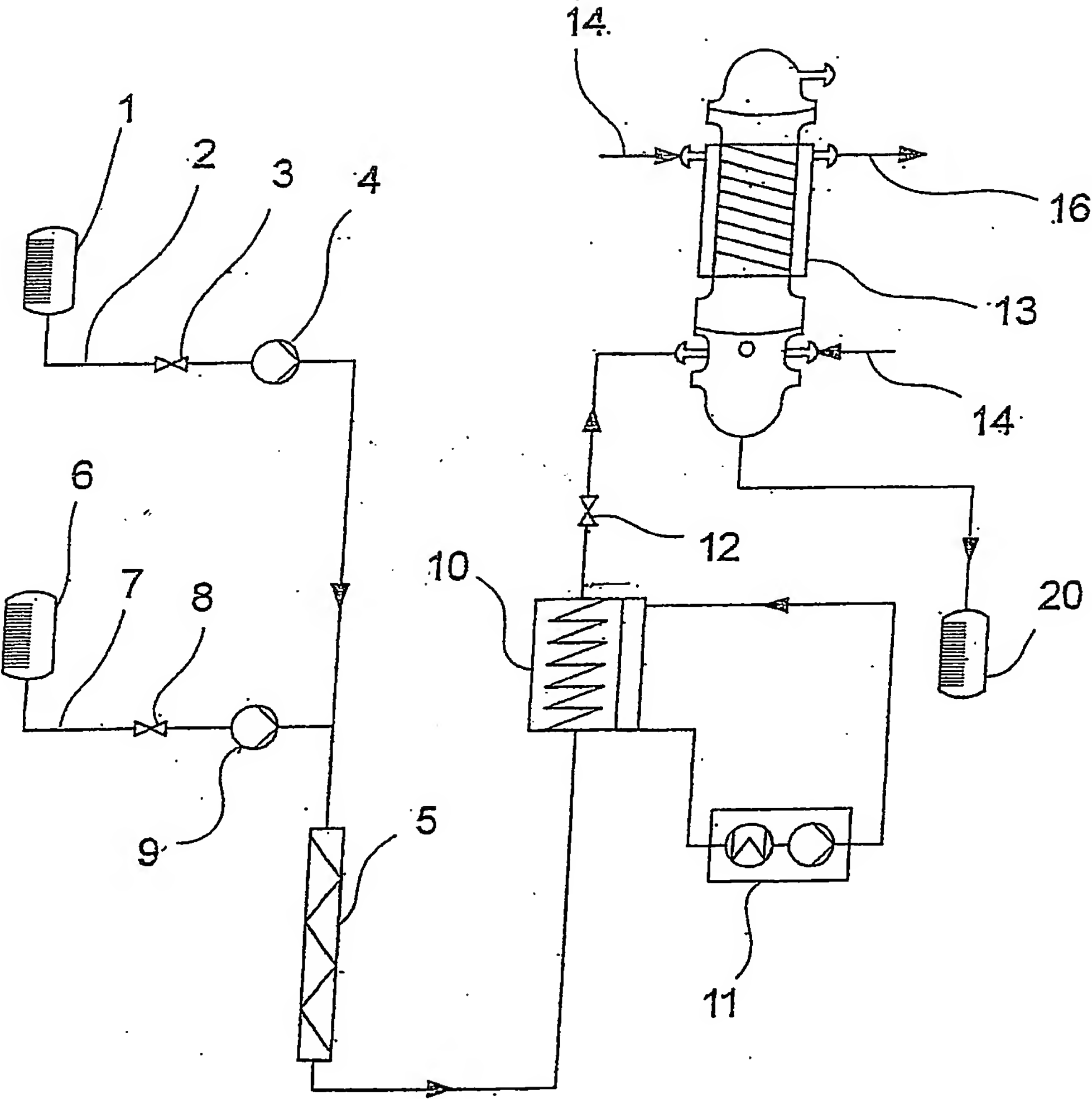
	1	Edukttank	
	2	Eduktleitung	
5	3	Eduktventil	
	4	Eduktdruckpumpe	
	5	Mischvorrichtung	
	6	Spaltnittelreservoir	
	7	Spaltnittelleitung	
10	8	Spaltnittelventil	
	9	Spaltnitteldruckpumpe	
	10	Heizvorrichtung	
	11	Wärmetauscher	
	12	Entlastungsventil	
15	13	Kondensator, ggf. Destillationsvorrichtung	
	14	Schutzgaszufuhr	
	15	Kühlmittelzufuhr	
	16	Kühlmittelableitung	
	17	Kondensatorkopf	
20	18	Reinproduktleitung	
	19	Kristallisationsvorrichtung	
	20	Schwersiedertank	
	21	Schwersiederrückführung	
	22	Schwersiederbeseitigung	
25	23	Flash-Vorrichtung	
	24	Ableitung für die flüssige Phase P1	
	25	Weitere Ableitung für die gasförmige Phase P2	

FIG 1



**This Page Blank (uspto)**

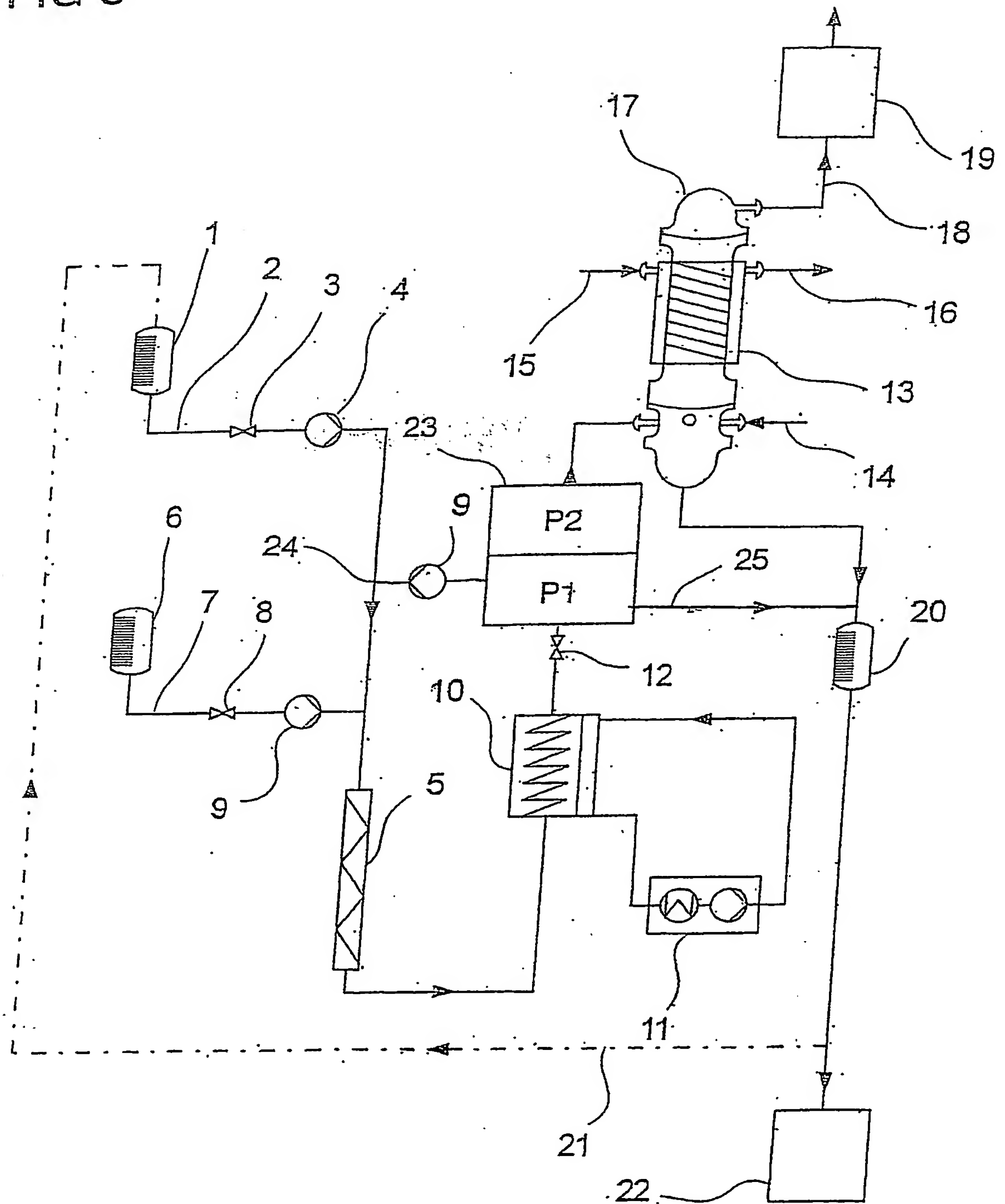
FIG 2.



**This Page Blank (uspto)**

3/3

FIG 3



**This Page Blank (uspto)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001705

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/347 C07C57/04 B01D3/14 B01J8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 01 737 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 23 July 1998 (1998-07-23) page 4, line 40 - line 59; claims 1-16	1-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2004 010678 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 15 January 2004 (2004-01-15) abstract	15
X	DE 29 01 783 A1 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.LTD; NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.,) 2 August 1979 (1979-08-02) ganzes Dokument	11-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2005

Date of mailing of the international search report

27/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/001705

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19701737	A1	23-07-1998	AU 6207798 A BR 9806781 A CN 1244189 A DE 59805307 D1 WO 9831656 A1 EP 0956279 A1 JP 2001508076 T US 2001047106 A1	07-08-1998 16-05-2000 09-02-2000 02-10-2002 23-07-1998 17-11-1999 19-06-2001 29-11-2001
JP 2004010678	A	15-01-2004	NONE	
DE 2901783	A1	02-08-1979	JP 1368001 C JP 54098718 A JP 61035977 B JP 1369204 C JP 54100315 A JP 61036501 B FR 2415092 A1 GB 2012760 A ,B SU 1169528 A3 US 4317926 A	11-03-1987 03-08-1979 15-08-1986 25-03-1987 08-08-1979 19-08-1986 17-08-1979 01-08-1979 23-07-1985 02-03-1982

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001705

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/347 C07C57/04 B01D3/14 B01J8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 01 737 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Seite 4, Zeile 40 - Zeile 59; Ansprüche 1-16	1-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2004 010678 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 15. Januar 2004 (2004-01-15) Zusammenfassung	15
X	DE 29 01 783 A1 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.LTD; NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.,) 2. August 1979 (1979-08-02) ganzes Dokument	11-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19701737	A1	23-07-1998	AU 6207798 A 07-08-1998
		BR 9806781 A 16-05-2000	
		CN 1244189 A 09-02-2000	
		DE 59805307 D1 02-10-2002	
		WO 9831656 A1 23-07-1998	
		EP 0956279 A1 17-11-1999	
		JP 2001508076 T 19-06-2001	
		US 2001047106 A1 29-11-2001	
JP 2004010678	A	15-01-2004	KEINE
DE 2901783	A1	02-08-1979	JP 1368001 C 11-03-1987
			JP 54098718 A 03-08-1979
			JP 61035977 B 15-08-1986
			JP 1369204 C 25-03-1987
			JP 54100315 A 08-08-1979
			JP 61036501 B 19-08-1986
			FR 2415092 A1 17-08-1979
			GB 2012760 A ,B 01-08-1979
			SU 1169528 A3 23-07-1985
			US 4317926 A 02-03-1982